
Verfahren zur Herstellung von substituierten Arylcarbonsäurechloriden

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Arylcarbonsäurechloriden.

10 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (TMBC) ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Photoinitiatoren des Acylphosphinoxidtyps, beispielsweise von TPO (Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid).

TMBC kann, wie in EP-A 0 554 679 beschrieben, in einer vierstufigen Synthese hergestellt
15 werden. Dabei wird in einer ersten Stufe Mesitylen mit Chloressigsäurechlorid zum Chlortrimethylacetophenon umgesetzt. In einer zweiten Stufe wird aus Chloracetophenon durch Umsetzung mit Natriumhypochlorit Trichlortrimethylacetophenon erhalten. In einer dritten Stufe wird Trichloracetophenon mit Natronlauge zum Trimethylbenzoesäure-Natriumsalz umgesetzt und aus diesem durch Ansäuern mit Salzsäure Trimethylbenzoesäure
20 erhalten. Schließlich wird in einer vierten Stufe durch Umsetzung mit Thionylchlorid aus der Trimethylbenzoesäure das Trimethylbenzoesäurechlorid erhalten.

Die Synthese ist aufgrund der Vielzahl von Synthesestufen aufwändig und durch schlechte Ausbeuten gekennzeichnet. Insbesondere muss das Zwischenprodukt Trimethylbenzoesäure
25 vor der Umsetzung mit Thionylchlorid als Feststoff isoliert und getrocknet werden.

Analog lassen sich weitere ein- oder mehrfach alkylierte Benzoylchloride herstellen.

Eine weitere Methode zur Herstellung von TMBC wird in EP-A 0 706 987 beschrieben.
30 Dabei wird Mesitylen in Anwesenheit von AlCl_3 zu Trimethylbenzoesäure carboxyliert und dieses anschließend mit Thionylchlorid zu TMBC chloriert. Auch diese Synthese ist durch schlechte Ausbeuten gekennzeichnet. So beträgt die Ausbeute des Carboxylierungsschritts nur 71%.

35 Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von substituierten Benzoylchloriden bereitzustellen, das insbesondere durch verbesserte Ausbeuten gekennzeichnet ist. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, ein einfaches und

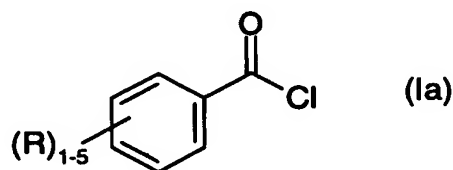
wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von TMBC bereitzustellen, das durch verbesserte Ausbeuten gekennzeichnet ist.

- 5 Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von mit C_1 - C_{20} -Alkyl und/oder Halogen ein- oder mehrfach substituierten Arylcarbonsäurechloriden (I), bei dem in einer ersten Stufe ein mit C_1 - C_{20} -Alkyl und/oder Halogen ein- oder mehrfach substituierter Aromat (II) mit CCl_4 in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zum entsprechenden, mit C_1 - C_{20} -Alkyl und/oder Halogen ein- oder mehrfach substituierten trichlormethylierten Aromaten (III) umgesetzt wird,
- 10 und in einer zweiten Stufe der trichlormethylierte Aromat (III) mit Wasser oder einer Protensäure in Gegenwart eines Katalysators behandelt wird, wobei das Arylcarbonsäurechlorid (I) erhalten wird.

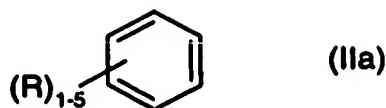
- 15 Geeignete ein- oder mehrfach mit C_1 - C_{20} -Alkyl und/oder Halogen (F, Cl, Br, I) substituierte Aromaten, von denen das erfindungsgemäße Verfahren ausgeht, sind beispielsweise mit den genannten Resten 1- bis 5-fach substituierte Benzole, 1- bis 7-fach substituierte Naphthaline oder 1- bis 9-fach substituierte Anthracene oder Phenanthrene. Ist der Aromat mit Halogen substituiert, so ist er bevorzugt mit Chlor substituiert. Ist er mit Alkyl substituiert, so ist er bevorzugt mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiert.

- 20 Bevorzugt geht das erfindungsgemäße Verfahren von 1- bis 5-fach substituierten Benzolen der allgemeinen Formel (IIa) aus.

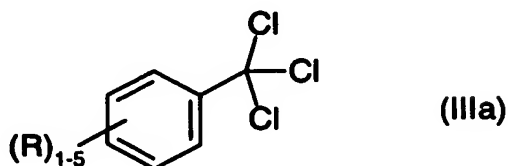
- 25 Bevorzugt ist also ein Verfahren zur Herstellung von 1- bis 5-fach substituierten Benzoylchloriden der allgemeinen Formel (Ia)



- 30 worin R unabhängig voneinander jeweils Halogen (F, Cl, Br, I) oder einen C_1 - C_{20} -Alkylrest bedeuten, bei dem in einer ersten Stufe ein 1- bis 5-fach substituiertes Benzol der allgemeinen Formel (IIa)



worin R die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit CCl₄ in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zum substituierten Benzotrichlorid
5 der allgemeinen Formel (IIIa)

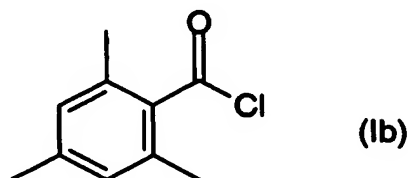


- 10 worin R die oben angegebenen Bedeutungen haben,
umgesetzt wird,
und in einer zweiten Stufe das Benzotrichlorid (IIIa) mit Wasser oder einer Protonensäure in
Gegenwart eines Katalysators behandelt wird, wobei das Benzoylchlorid (Ia) erhalten wird.
- 15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird also die bekannte vierstufige Synthese durch
eine zweistufige Synthese ersetzt, welche durch eine hohe Gesamtausbeute gekennzeichnet
ist.

- Ist das substituierte Benzol mit Halogen substituiert, so ist es bevorzugt mit Chlor substitu-
20 iert. Ist es mit Alkyl substituiert, so ist es bevorzugt mit C₁-C₄-Alkyl substituiert.

- Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geht bevorzugt von einem substituierten
Benzol (IIa) aus, das 1, 2, 3, 4 oder 5 C₁-C₄-Alkylreste (also Methyl, Ethyl, Prop-1-yl, Prop-
2-yl, But-1-yl, But-2-yl, 2-Methylprop-1-yl und tert.-Butyl) aufweisen kann. Das substitu-
25 ierte Benzol kann auch Alkylsubstituenten und Halogensubstituenten (bevorzugt Chlor)
nebeneinander aufweisen oder ausschließlich mit Halogen substituiert sein. Beispiele sind
Chlorbenzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Hemellithol, Ethylben-
zol und Cumol.

Insbesondere wird das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt, um aus Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) als substituiertem Aromaten (II) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (Ib) herzustellen.



5

In der ersten Stufe wird der substituierte Aromat (II) mit CCl_4 in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators umgesetzt. Friedel-Crafts-Katalysatoren, welche zur Alkylierung von Aromaten mit Chloralkanen geeignet sind, sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 , CoCl_3 , LiCl , LiClO_4 , SnCl_4 , TiCl_4 , ZrCl_4 , SbCl_5 , CoCl_2 , BF_3 , BCl_3 und ZnCl_2 und alle in George Olah, „Friedel Crafts and related reactions“, Vol. 1, 201 und 284-290 (1963) beschriebenen Friedel-Crafts-Katalysatoren. Außerdem können auch Brönsted-Säuren als Friedel-Crafts-Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren, Pyroschwefelsäure, Fluorschwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Trifluoressigsäure und Trifluormethansäure. Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren AlCl_3 als Friedel-Crafts-Katalysator eingesetzt.

Das Molverhältnis CCl_4 zu Alkylaromat beträgt im Allgemeinen von 1 : 1 bis 15 : 1, bevorzugt von 1,5 : 1 bis 7 : 1.

Aus H. Hart und R. Fisch, J. Am. Chem. Soc. (1961), S. 4460-4466 und A. Siciliano, K. Nieforth, J. Med. Chem. (1971), S. 645-646 ist bekannt, die Friedel-Crafts-Alkylierung von Alkylaromaten mit CCl_4 mit einem Molverhältnis von CCl_4 zu Alkylaromat von 4 : 1 bis 13 : 1 durchzuführen. CCl_4 wird dabei nach der Reaktion vom Produkt abgetrennt und zweckmäßiger Weise zurückgeführt. Die Abtrennung großer CCl_4 -Mengen ist aber aufwändig, weshalb es wünschenswert ist, mit einem möglichst geringen CCl_4 -Überschuss zu arbeiten. Überraschender Weise wurde aber gefunden, dass die Friedel-Crafts-Reaktion mit guter Ausbeute bei einem geringen Molverhältnis von CCl_4 zu Alkylaromat von nur 1 : 1 bis 3,5 : 1, bevorzugt von 1,5 : 1 bis 2 : 1 verläuft. Daher wird gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Friedel-Crafts-Alkylierung des substituierten Aromaten (II), bevorzugt des

substituierten Benzols (IIa), besonders bevorzugt von Mesitylen, mit einem Molverhältnis von CCl_4 zu Aromat von 1 : 1 bis 3,5 : 1, bevorzugt von 1,5 : 1 bis 2 : 1 durchgeführt.

5 Pro Äquivalent des substituierten Aromaten (II), bevorzugt des substituierten Benzols (IIa), insbesondere Mesitylen, werden im Allgemeinen 1 bis 3, beispielsweise ca. 2 Äquivalente AlCl_3 eingesetzt. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die-
ses Verhältnis (Äquivalente AlCl_3 zu substituiertem Aromat) nur 1 bis 1,5, insbesondere 1
10 bis 1,3, speziell 1,1 bis 1,2. Es wurde gefunden, dass bei der Herstellung von TMBT aus Mesitylen die Menge an AlCl_3 bis auf einen sehr geringen Überschuss gesenkt werden kann,
ohne dass die Ausbeute an TMBT merklich zurückgeht. Dadurch kann das Verfahren kos-
tengünstiger betrieben werden, da weniger Katalysator benötigt wird.

15 Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird üblicherweise in CCl_4 als Lö-
sungsmittel durchgeführt. Neben CCl_4 können jedoch weitere Lösungsmittel vorliegen. Ge-
eignete weitere Lösungsmittel sind Halogenalkane wie Dichlormethan, Dichlorethan,
Dibrommethan und Bromoform, halogenierte Aromaten wie Chlorbenzol, Kohlenwasser-
stoffe wie die isomeren Pentane, Hexane, Heptane, Octane sowie höhere Kohlenwasserstof-
fe mit mehr als 8 C-Atomen, Cyclohexan und Kohlenwasserstoffgemische wie Petrolether
20 und Testbenzin. Die Gegenwart weiterer Lösungsmittel ist bevorzugt, falls nur mit einem
geringen AlCl_3 -Überschuss gearbeitet wird, also beispielsweise die Menge AlCl_3 gemäß
einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens nur 1 bis 1,5 Äquivalente be-
trägt. Bei dieser Verfahrensweise mit geringem AlCl_3 -Überschuss kann durch die Anwesen-
heit von weiteren Lösungsmitteln das Ausfallen eines Komplexes des trichlormethylierten
Aromaten (III) mit AlCl_3 oder anderen Lewis-Säuren, beispielsweise eines TMBT/ AlCl_3 -
25 Komplexes, als Feststoff verhindert werden. Das Molverhältnis von weiterem Lösungsmittel
zu CCl_4 kann zu Beginn der Umsetzung von 0,2 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt von 0,5 : 1 bis 3 :
1 betragen.

30 Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird üblicher Weise bei einer Tempera-
tur von 0 bis 120 °C, bevorzugt von 20 bis 60 °C durchgeführt. Dabei kann so verfahren
werden, dass der Friedel-Crafts-Katalysator in CCl_4 bzw. in dem Gemisch aus CCl_4 und
dem weiteren Lösungsmittel suspendiert vorgelegt wird und der substituierte Aromat (II)
über einen gewissen Zeitraum, beispielsweise von 0,1 bis 10 Stunden, bevorzugt von 0,5
bis 5 Stunden zugegeben wird.

- Wird die Friedel-Crafts-Alkylierung (erste Stufe) mit AlCl_3 als Katalysator durchgeführt, so wird der trichlormethylierte Aromat (III) im Allgemeinen als AlCl_3 -Komplex erhalten. Es schließt sich an die Friedel-Crafts-Alkylierung im Allgemeinen die Hydrolyse dieses AlCl_3 -Komplexes an. Diese Hydrolyse kann in üblicher Weise mit Eis oder einem Wasser/Eis-Gemisch beispielsweise bei einer Temperatur von 0 bis 10 °C durchgeführt werden. Die Hydrolyse kann beispielsweise diskontinuierlich durchgeführt werden, indem der Reaktionsaustrag der Friedel-Crafts-Alkylierung in einem diskontinuierlich betriebenen Rührapparat (Rührkessel) zu Eis gegeben wird.
- 5
- 10 In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Hydrolyse des AlCl_3 -Komplexes mit Wasser bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C, vorzugsweise von 20 bis 100 °C, besonders bevorzugt von 35 bis 80 °C durchgeführt. Es wurde überraschender Weise gefunden, dass die Hydrolyse des AlCl_3 -Komplexes auch bei höheren Temperaturen von oberhalb 20 °C oder sogar oberhalb 35 °C durchgeführt werden kann, ohne dass eine Zersetzung des trichlormethylierten Aromaten (III) zur Carbonsäure stattfindet.
- 15

- Die Durchführung der Hydrolyse bei höheren Temperaturen weist eine Reihe von Vorteilen auf. Die Handhabung von Eis im technischen Maßstab bedeutet einen hohen Aufwand. Auch die Durchführung der Hydrolyse bei Temperaturen unter 25°C bedeutet noch einen hohen Aufwand, da hier im allgemeinen die Kühlung mit Flusswasser nicht mehr ausreicht und Apparate mit entsprechend hoher Kühlleistung (Kühlaggregate, Solekühlung) erforderlich sind. Führt man die Hydrolyse bei zu tiefen Temperaturen durch, besteht die Gefahr, dass die Hydrolysereaktion einschläft, beim Erwärmen schlagartig anspringt und große Mengen HCl -Gas, das bei der Hydrolyse entsteht, freigesetzt werden, was im technischen Maßstab schwer zu handhaben ist und ein Sicherheitsproblem darstellt. Es ist daher wünschenswert, die Hydrolyse bei Temperaturen oberhalb von 20°C, bevorzugt oberhalb von 35°C durchzuführen. Durch die bei den hohen Temperaturen höheren Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrolyse sind entsprechend geringere Verweilzeiten möglich, so dass die Hydrolyse kontinuierlich in kostengünstigen kleinen, kontinuierlich betriebenen Apparaten, wie einem Mixer-Settler-Apparat, durchgeführt werden kann. Die kontinuierliche Verfahrensführung erlaubt auch eine bessere Kontrolle der Reaktion.
- 20
- 25
- 30

- Bei der Hydrolyse werden eine organische und eine wässrige Phase erhalten. Die organische Phase enthält den trichlormethylierten Aromaten (III), gegebenenfalls bereits geringe Mengen des Arylcarbonsäurechlorids (I), nicht umgesetztes CCl_4 sowie gegebenenfalls das oder die weiteren Lösungsmittel.
- 35

Aus der organischen Phase kann der trichlormethylierte Aromat (III) in reiner Form als Zwischenprodukt isoliert werden, vorzugsweise durch Destillation.

In der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der trichlormethylierte Aromat (III) mit Wasser oder einer (anorganischen oder organischen) Protonensäure in Gegenwart eines Katalysators behandelt, wobei das Arylcarbonsäurechlorid (I) erhalten wird. Bevorzugt sind organische Protonensäuren wie Carbonsäuren und Sulfonsäuren, besonders bevorzugt sind Carbonsäuren. Üblicher Weise reagieren diese dabei zum entsprechenden Säurechlorid.

In der zweiten Stufe kann der trichlormethylierte Aromat (III) in reiner Form oder in Form einer Lösung des trichlormethylierten Aromaten (III) in CCl_4 und gegebenenfalls dem weiteren Lösungsmittel, wie sie bei der Hydrolyse des AlCl_3 -Komplexes als organische Phase anfällt, eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Lösung des trichlormethylierten Aromaten (III) in CCl_4 und gegebenenfalls dem weiteren Lösungsmittel eingesetzt. Dadurch entfällt die aufwändige Isolierung des Zwischenproduktes (III). Überraschender Weise wurde gefunden, dass der Einsatz der organischen Phase aus der Hydrolyse des AlCl_3 -Komplexes in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens keine Ausbeuteverluste mit sich bringt.

Diese Verfahrensweise bringt eine Reihe von Vorteilen mit sich. Isolierung des trichlormethylierten Aromaten (III) aus der Lösung in überschüssigem CCl_4 und gegebenenfalls einem weiteren Lösungsmittel bedeutet zusätzlichen verfahrenstechnischen Aufwand. Da die organische Phase nach Hydrolyse des AlCl_3 -Komplexes mit überschüssigem Wasser wasserhaltig ist und dieses Wasser beim Abdestillieren gemeinsam mit CCl_4 als CCl_4 /Wasser-Azeotrop mit übergeht, kann das abdestillierte CCl_4 nicht ohne weitere Trocknung erneut in die Friedel-Crafts-Alkylierung der ersten Stufe zurückgeführt werden. Durch den Einsatz der wasserhaltigen organischen Phase aus der Hydrolyse des AlCl_3 -Komplexes in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieses Problem in eleganter Weise umgangen, da in der zweiten Stufe das in der organischen Phase enthaltene Wasser verbraucht wird. Die organische Phase wird auf diese Weise in der zweiten Stufe „chemisch“ getrocknet. Anschließend kann völlig trockenes CCl_4 abdestilliert und in die erste Stufe zurückgeführt werden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der zweiten Stufe der trichlormethylierte Aromat (III) mit Wasser behandelt, also hydrolysiert. Das Verhältnis Wasser zu trichlormethyliertem Aromat (III) beträgt dabei im Allgemeinen von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1, bevorzugt von 0,9 : 1 bis 1,1 : 1, insbesondere ungefähr 1 : 1. Geeignete Katalysatoren sind Lewis-Säuren wie AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 , CoCl_3 , LiCl , LiClO_4 , SnCl_4 , TiCl_4 , ZrCl_4 , SbCl_5 , CoCl_2 , BF_3 , BCl_3 und ZnCl_2 und alle in George Olah, „Friedel Crafts and related reactions“, Vol. 1, 201 und 284-290 (1963) beschriebenen Friedel-Crafts-Katalysatoren. Außerdem können auch Brönsted-Säuren als Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren, Pyroschwefelsäure, Fluorschwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Trifluoressigsäure und Trifluormethansäure. Bevorzugter Katalysator ist FeCl_3 . Die Lewis-Säure liegt dabei im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 mol-%, bezogen auf den trichlormethylierten Aromaten (III), vor. Wird FeCl_3 als Lewis-Säure eingesetzt, so kann diese auch als wässrige Lösung, beispielsweise als 30 gew.-%ige wässrige Lösung zugegeben werden. Die Umsetzung kann in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Es kann aber auch in CCl_4 bzw. in dem Gemisch aus CCl_4 und dem weiteren Lösungsmittel aus der ersten (Alkylierungs)Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens gearbeitet werden. Die Umsetzungstemperatur bei der Hydrolyse (zweiten Stufe) beträgt im Allgemeinen von 20 bis 100 °C, bevorzugt von 50 bis 75 °C. Im Falle der Herstellung von TMBC aus TMBT beträgt die Temperatur bei der Hydrolyse im Allgemeinen von 20 bis 100 °C, bevorzugt von 50 bis 75 °C.

In einer weiteren Ausführungsform wird in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens der trichlormethylierte Aromat (III) mit einer organischen Säure in Gegenwart eines Katalysators behandelt, also acidolysiert. Geeignete organische Säuren sind beispielsweise Chloressigsäure oder Pivalinsäure. In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Chloressigsäure eingesetzt. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass als Koppelprodukt Chloracetylchlorid gebildet wird, welches ein Wertprodukt darstellt. Geeignete Katalysatoren sind Lewis-Säuren wie AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 , CoCl_3 , LiCl , LiClO_4 , SnCl_4 , TiCl_4 , ZrCl_4 , SbCl_5 , CoCl_2 , BF_3 , BCl_3 und ZnCl_2 und alle in George Olah, „Friedel Crafts and related reactions“, Vol. 1, 201 und 284-290 (1963) beschriebenen Friedel-Crafts-Katalysatoren. Außerdem können auch Brönsted-Säuren als Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren, Pyroschwefelsäure, Fluorschwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Trifluoressigsäure und Trifluormethansäure. Bevorzugter Katalysator ist FeCl_3 . Die Menge der Lewis-Säure beträgt üblicherweise von 0,01 bis 5 mol-%, bevorzugt von 0,1 bis 3 mol-%, be-

zogen auf Alkylbenzotrichlorid (III). Die Umsetzungstemperatur bei der Acidolyse beträgt im Allgemeinen von 20 bis 100 °C, bevorzugt von 50 bis 75 °C. Bei der Herstellung von TMBC aus TMBT beträgt die Umsetzungstemperatur im Allgemeinen von 20 bis 100 °C, bevorzugt von 50 bis 75 °C.

5

Aus der bei der Hydrolyse bzw. Acidolyse erhaltenen organischen Phase kann das Alkylbenzoylchlorid (I) durch Destillation in reiner Form gewonnen werden.

10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die bekannte vierstufige Synthese durch eine zweistufige Synthese ersetzt. Die Gesamtausbeute über beide Stufen einschließlich der Aufarbeitung kann dabei, bezogen auf eingesetzten substituierten Aromaten (II), > 80%, bevorzugt > 85% und sogar bis zu 90% betragen. Bei der Herstellung von TMBC wird beispielsweise eine Gesamtausbeute von 91%, verglichen mit 81,7% nach der bekannten vierstufigen Synthese, erreicht.

15

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

20 Beispiel 1

Herstellung von TMBT

183,3 g (1,375 mol; 1,1 Äquivalente) AlCl_3 werden in 1153,5 g (7,5 mol) CCl_4 bei 40°C suspendiert. Innerhalb von 83 min tropft man 150 g (1,25 mol) Mesitylen bei 40°C zu. Bereits nach den ersten Tropfen färbt sich der Ansatz dunkelrot und HCl-Entwicklung kann beobachtet werden. Nach Zugabe von 90% des Mesitylens fällt ein Feststoff aus. Die Suspension ist gut rührbar. Nach vollständiger Mesitylenzugabe wird noch 90 min bei 40°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 1500 g Eis/185 g konzentrierte HCl gegossen und hydrolysiert. Die Zugabe der Reaktionsmischung erfolgt so, dass die Temperatur nicht über 3°C steigt. Die wässrige Oberphase wird verworfen. Die organische Unterphase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet (mit CCl_4 nachwaschen) und destilliert. Zur Destillation werden 1705,6 g organische Phase eingesetzt. Bei Normaldruck destillieren bei 76°C 1413,4 g CCl_4 ab. Anschließend werden bei ca. 1,6 mbar und ca. 98°C 268,2 g TMBT destilliert, das laut GC-Analyse eine Reinheit von 93,7 Flächen-% hat. Das TMBT enthält außerdem ca. 2,5 Flächen-% TMBC. Die isolierte Ausbeute an TMBT und TMBC beträgt insgesamt 87,6 %.

35

Beispiel 2**Hydrolyse von TMBT**

268,2 g TMBT (93,7 Flächen-% TMBT = 1,053 mol + 2,5 Flächen-% TMBC) aus Beispiel 2 werden bei Raumtemperatur mit 0,3 g (0,0019 mol) FeCl_3 (wasserfrei) versetzt. Eine Rotfärbung kann beobachtet werden. Bei 60°C werden in 44 min 19,0 g (1,053 mol) VE-Wasser zugetropft, wobei Gasentwicklung einsetzt. Nach vollständiger Zugabe wird noch 105 min bei 60°C gerührt. Zur Vervollständigung des Umsatzes werden weitere 0,25 g Wasser zugegeben, bis laut GC-Analyse kein TMBT mehr vorhanden ist. Der Reaktionsaus-
trag wird ohne Kolonne bei 1,8 mbar und 72°C destilliert, wobei 196,4 g TMBC (96,0 Flächen-%) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 95,8 %. Zur weiteren Aufreinigung wird das TMBC noch mal über eine Kolonne destilliert, wobei 147,8 g TMBC mit einer Reinheit von 99,5 Flächen-% erhalten werden. Die Gesamtausbeute an isoliertem TMBC bezogen auf Mesitylen beträgt 83,9 %.

Beispiel 3**Herstellung von TMBT**

216,7 g (1,625 mol; 1,3 Äquivalente) AlCl_3 werden in 1153,5 g (7,5 mol) CCl_4 bei 40°C suspendiert. Innerhalb von 35 min tropft man 150 g (1,25 mol) Mesitylen bei 40°C zu. Bereits nach den ersten Tropfen färbt sich der Ansatz dunkelrot und HCl-Entwicklung kann beobachtet werden. Nach vollständiger Mesitylenzugabe wird noch 90 min bei 40°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 2000 g Eis/300g konzentrierter HCl gegossen und hydrolysiert. Die Zugabe des Reaktionsaustrages erfolgt so, dass die Temperatur nicht über 3°C steigt. Die wässrige Oberphase wird verworfen. Die organische Unterphase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet (mit CCl_4 nachwaschen) und destilliert. Bei Normaldruck destillieren bei 78°C 1331,4 g CCl_4 ab. Anschließend werden bei ca. 1,1 mbar und ca. 106°C 272,2 g TMBT destilliert, das laut GC-Analyse eine Reinheit von 91,9 Flächen-% hat. Das TMBT enthält außerdem ca. 4,7 Flächen-% TMBC. Die isolierte Ausbeute an TMBT und TMBC beträgt insgesamt 89,8 %.

Beispiel 4**Acidolyse von TMBT**

258,5 g TMBT (91,9 Flächen-% TMBT = 1,0 mol; 4,7 Flächen-% TMBC) aus Beispiel 3 werden bei Raumtemperatur mit 0,2 g (0,0013 mol) FeCl_3 (wasserfrei) versetzt. Eine Rot-

färbung kann beobachtet werden. Bei 70°C werden in ca. 2 Stunden 95,5 g (1,0 mol) Chlor-essigsäure (CES) zugetropft, wobei Gasentwicklung einsetzt. Nach vollständiger Zugabe wird noch 60 min bei 70°C gerührt. Der Reaktionsaustrag wird destilliert. Bei 180 mbar und 58°C werden zunächst 105,5 g Chloressigsäurechlorid (CEC) abdestilliert. Diese Fraktion besteht zu 96,4 Flächen-% aus CEC und zu 3,5 Flächen-% aus TMBC. Das entspricht einer CEC-Ausbeute von 90 %. Anschließend werden bei 4,2 mbar und 86°C 196 g TMBC abdestilliert. Die isolierte TMBC Ausbeute beträgt 99,3 %. Die Gesamtausbeute an isoliertem TMBC bezogen auf Mesitylen beträgt 89,2 %.

10 Beispiel 5

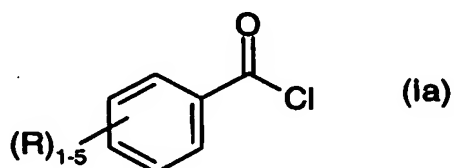
Herstellung von TMBC ohne Isolierung von TMBT

250,0 g AlCl_3 (1,875 mol; 1,5 Äquivalente bezogen auf Mesitylen) werden in 288,4 g CCl_4 (1,875 mol; 1,5 Äquivalente bezogen auf Mesitylen) bei 24°C suspendiert. Innerhalb von 40 min tropft man 150 g (1,25 mol) Mesitylen bei 24-55°C zu. Bereits nach den ersten Tropfen färbt sich der Ansatz dunkelrot und HCl-Entwicklung kann beobachtet werden. Nach Zugabe des Mesitylens liegt eine gut rühr- und pumpbare, dünne Suspension vor. Es wird noch 90 min bei 43°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 20 min in eine Mischung aus 685 g VE-Wasser und 115 g konzentrierter HCl getropft. Die Hydrolyse wird bei Raumtemperatur gestartet und im weiteren Verlauf durch Kühlen auf unter 45°C gehalten. Die Hydrolysereaktion springt sofort an. Nach vollständiger Zugabe der Reaktionsmischung bilden sich zwei flüssige Phasen. Die untere braune organische Phase wird abgetrennt und ohne weitere Behandlung in einem Glaskolben erneut vorgelegt. Man erhitzt auf 50°C und gibt 1,0 g einer 30 gew.-%igen Lösung von FeCl_3 (0,00188 mol) in Wasser zu. Nach ca. 5 min setzt eine leichte Gasentwicklung ein. Nach Erhöhen der Temperatur auf 60°C werden in 33 min 15 g VE-Wasser zugetropft. Insgesamt werden noch weitere 4,5 g (0,25 mol) VE-Wasser zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man 60 min nach. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird nun destilliert. Zunächst destilliert man bei 120 mbar überschüssiges CCl_4 ab. Anschließend wird TMBC bei 0,25-0,4 mbar und einer Temperatur von 62-68°C abdestilliert. Insgesamt werden 208,1 g (1,14 mol) TMBC erhalten, was einer Ausbeute von 91,2% entspricht.

Patentansprüche

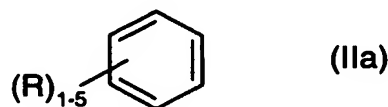
1. Verfahren zur Herstellung von mit C₁-C₂₀-Alkyl und/oder Halogen ein- oder mehrfach substituierten Arylcarbonsäurechloriden (I), bei dem in einer ersten Stufe ein mit C₁-C₂₀-Alkyl und/oder Halogen ein- oder mehrfach substituierter Aromat (II) mit CCl₄ in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zum entsprechenden, mit C₁-C₂₀-Alkyl und/oder Halogen ein- oder mehrfach substituierten trichlormethylierten Aromaten (III) umgesetzt wird, und in einer zweiten Stufe der trichlormethylierte Aromat (III) mit Wasser oder einer Protonensäure in Gegenwart eines Katalysators behandelt wird, wobei das Arylcarbonsäurechlorid (I) erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von 1- bis 5-fach substituierten Benzoylchloriden der allgemeinen Formel (Ia)

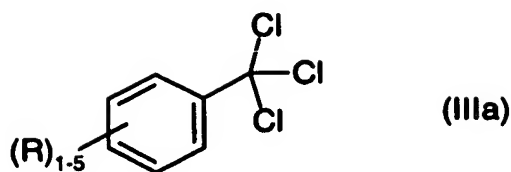


worin R unabhängig voneinander jeweils Halogen oder einen C₁-C₂₀-Alkylrest bedeuten,

bei dem in einer ersten Stufe ein 1- bis 5-fach substituiertes Benzol der allgemeinen Formel (IIa)



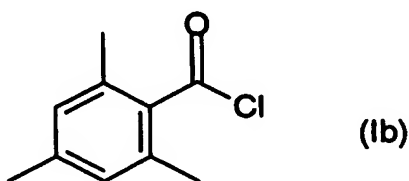
worin R die oben angegebenen Bedeutungen haben, als substituierter Aromat (II) mit CCl₄ in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zum 1- bis 5-fach substituierten Benzotrichlorid der allgemeinen Formel (IIIa)



worin R die oben angegebenen Bedeutungen haben,
umgesetzt wird,

- 5 und in einer zweiten Stufe das Benzotrichlorid (IIIa) mit Wasser oder einer Protonensäure in Gegenwart eines Katalysators behandelt wird, wobei das Benzoylchlorid (Ia) erhalten wird.

- 10 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Trimethylbenzoyl-chlorid der Formel (Ib)



aus Mesitylen als substituiertem Aromaten (II) hergestellt wird.

- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis CCl_4 zu substituiertem Aromaten (II) von 1 : 1 bis 3,5 : 1 beträgt.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Friedel-Crafts-Katalysator AlCl_3 eingesetzt wird, wobei in der ersten Stufe ein Komplex aus trichlormethyliertem Aromaten (III) und AlCl_3 gebildet wird.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 1,5 Äquivalente AlCl_3 pro Äquivalent des substituierten Aromaten (II) eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplex aus trichlormethyliertem Aromaten (III) und AlCl_3 mit Wasser bei 20 bis 100 °C hydrolysiert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse des Komplexes aus trichlormethyliertem Aromaten (III) und AlCl_3 kontinuierlich durchgeführt wird.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der trichlormethylierte Aromat (III) in der zweiten Stufe mit Chloressigsäure als Protonensäure behandelt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der trichlormethylierte Aromat (III) in der zweiten Stufe mit Wasser behandelt wird.
11. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Stufe FeCl_3 als Katalysator eingesetzt wird.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der trichlormethylierte Aromat (III) als Zwischenprodukt isoliert wird.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der trichlormethylierte Aromat (III) nicht als Zwischenprodukt isoliert und in der zweiten Stufe in dem Lösungsmittel der ersten Stufe gelöst eingesetzt wird.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/58 C07C63/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 691 217 A (MCCANN THOMAS J) 12 September 1972 (1972-09-12) the whole document	1-13
Y	US 3 187 057 A (HOFF MELVERN C ET AL) 1 June 1965 (1965-06-01) the whole document	1-13
Y	EP 0 009 205 A (BAYER AG) 2 April 1980 (1980-04-02) the whole document	1-13
A	EP 0 706 987 A (CIBA GEIGY AG) 17 April 1996 (1996-04-17) cited in the application the whole document	1-13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2004

Date of mailing of the international search report

22/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Österle, C

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3691217	A	12-09-1972	GB 1341880 A	25-12-1973
US 3187057	A	01-06-1965	NONE	
EP 0009205	A	02-04-1980	DE 2841541 A1	03-04-1980
			DE 2961701 D1	18-02-1982
			EP 0009205 A1	02-04-1980
			JP 1181245 C	09-12-1983
			JP 55045680 A	31-03-1980
			JP 58014418 B	18-03-1983
			US 4276231 A	30-06-1981
EP 0706987	A	17-04-1996	BR 9504365 A	08-04-1997
			CA 2160307 A1	14-04-1996
			CN 1129211 A , B	21-08-1996
			DE 59502401 D1	09-07-1998
			EP 0706987 A1	17-04-1996
			ES 2119345 T3	01-10-1998
			JP 8268958 A	15-10-1996
			US 5616787 A	01-04-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/58 C07C63/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 691 217 A (MCCANN THOMAS J) 12. September 1972 (1972-09-12) das ganze Dokument	1-13
Y	US 3 187 057 A (HOFF MELVERN C ET AL) 1. Juni 1965 (1965-06-01) das ganze Dokument	1-13
Y	EP 0 009 205 A (BAYER AG) 2. April 1980 (1980-04-02) das ganze Dokument	1-13
A	EP 0 706 987 A (CIBA GEIGY AG) 17. April 1996 (1996-04-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Österle, C

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3691217	A	12-09-1972	GB	1341880 A	25-12-1973
US 3187057	A	01-06-1965	KEINE		
EP 0009205	A	02-04-1980	DE	2841541 A1	03-04-1980
			DE	2961701 D1	18-02-1982
			EP	0009205 A1	02-04-1980
			JP	1181245 C	09-12-1983
			JP	55045680 A	31-03-1980
			JP	58014418 B	18-03-1983
			US	4276231 A	30-06-1981
EP 0706987	A	17-04-1996	BR	9504365 A	08-04-1997
			CA	2160307 A1	14-04-1996
			CN	1129211 A , B	21-08-1996
			DE	59502401 D1	09-07-1998
			EP	0706987 A1	17-04-1996
			ES	2119345 T3	01-10-1998
			JP	8268958 A	15-10-1996
			US	5616787 A	01-04-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.